

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 072 426
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82106109.0

(51) Int. Cl.³: B 27 K 3/50

(22) Anmeldetag: 08.07.82

A 01 N 55/04-

//D21H5/22, (A01N55/04, 33/26)

(30) Priorität: 06.08.81 DE 3131154

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.02.83 Patentblatt 83/8

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR LI NL SE

(71) Anmelder: SCHEKING AKTIENGESELLSCHAFT Berlin
und Bergkamen
Waldstrasse 14 Postfach 1540
D-4619 Bergkamen(DE)

(72) Erfinder: Landsiedel, Horst
Auf dem Spitt 34
D-5758 Fröndenberg(DE)

(72) Erfinder: Plum, Hans, Dr. Dipl.-Chem.
Sulkshege 12
D-4700 Hamm(DE)

(54) Mit Wasser verdünntbares Mittel mit bakterizider und fungizider Wirkung.

(57) Die Erfindung betrifft ein mit Wasser verdünntbares Mittel mit bakterizider und fungizider Wirkung, enthaltend ein Wirkstoffgemisch aus

a) Trialkylzinnverbindungen mit einer Gesamt-C-Zahl der am Zinn gebundenen Alkylgruppen von 9 - 12 oder Triphenylzinnverbindungen und

b) Alkaliseiz des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazenium-oxids.

EP 0 072 426 A1

BEST AVAILABLE COPY

Mit Wasser verdünnbares Mittel mit bakterizider und fungizider Wirkung

Die Erfindung betrifft mit Wasser verdünnbare Formulierungen mit bakterizider und fungizider Wirkung, die, insbesondere in wäßrigen Formulierungen, als Holzschutzmittel, Desinfektionsmittel, als Biozid für Anstrichsysteme und zur bakteriziden und fungiziden Ausrüstung von Textilien, Kunststoffen, Klebstoffen, Baustoffen, Papieren, Leder, Bohr- und Schneidölen, Kreislaufkühlwasser geeignet sind.

Diese erfindungsgemäßen Mittel enthalten als Wirkstoffe

a) Trialkylzinnverbindungen mit einer Gesamt-C-Zahl der am Zinn gebundenen Alkylgruppen von 9 - 12 und

b) Alkylisalz des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids

vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 5 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 3 : 1 bis 1 : 3.

Das erfindungsgemäße Mittel ist besonders zur Verwendung in wäßrigen Formulierungen zusammen mit üblichen Emulgatoren, insbesondere für den Holzschutz geeignet, die Wirkstoffkonzentration liegt dabei vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 Gew.-%, für den Holzschutz im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%.

Die hohe Wirksamkeit von Triorganozinnverbindungen gegen Mikroorganismen, z. B. schädliche Pilze und Bakterien, ist bekannt. Das Wirkungsoptimum dieser Verbindungsklasse liegt im allgemeinen dann vor, wenn die Gesamt-C-Zahl der am Zinn gebundenen Alkylgruppen 9 - 12 beträgt. Kürzere oder längere Gruppen verringern die biozide Wirksamkeit. Triorganozinnverbindungen zeigen zwar ein relativ breites Wirkungsspektrum; gegen verschiedene Mikroorganismen, z. B. gramnegative Bakterien und bestimmte Bläuepilze, ist die Wirkung jedoch vergleichsweise schwach.

Eine andere Gruppe von Bioziden, die hauptsächlich als Holzschutzmittel eingesetzt wird, ist beschrieben in DE-PS 1 024 743. Es handelt sich um Salze des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids. Nachteilig bei diesen Verbindungen ist, daß zum Schutz des Holzes hohe Anwendungskonzentrationen erforderlich sind und die Wirkung gegen holzverfärbende Pilze und holzbesiedelnde Bakterien gering ist.

Aus diesen Gründen werden Mischungen von Salzen des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids mit anderen speziellen Bioziden zur Erhöhung der Wirksamkeit bzw. Erweiterung des Wirkungsspektrums vorgeschlagen (DE-OS 2 336 290, DE-OS 2 341 882).

Es wurde nun überraschend gefunden, daß Mischungen von Trialkylzinnverbindungen mit Salzen des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids eine synergistische Wirkung zeigen, insbesondere gegen gramnegative Bakterien und Pilze, die zu der Klasse der im allgemeinen schwer zu bekämpfenden Ascomyceten und Fungi imperfecti gehören. Ebenfalls ist gegen holzerstörende Pilze und grampositive Bakterien eine Wirkungssteigerung festzustellen.

Die erfindungsgemäßen Mittel lassen sich ausgezeichnet in Form von wäßrigen Formulierungen, insbesondere für den Holzschutz, einsetzen, z. B. für frisch geschlagenes Holz, das leicht von Bakterien und Pilzen wie Aspergillus- und Trichoderma-Arten befallen wird; ebenso für Bauholz, das durch die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination gegen holzerstörende Pilze und auch gegen Bakterienbefall geschützt wird. Bakterien bewirken keinen Abbau des Holzes, können jedoch einen Angriff durch Pilze begünstigen.

Für den Einsatz in wäßrigen Formulierungen können die erfindungsgemäßen Mittel in Form von stabilen wäßrigen Konzentraten, die übliche Emulgatoren, vorzugsweise nicht-ionogene Emulgatoren wie Alkylarylpolyglykoläther enthalten, bereitgestellt werden. In solchen Konzentraten liegt die Wirkstoffmischung in einer Konzentration von 10 bis 25 Gew.-% vor; diese lassen sich problemlos zu stabilen Anwendungskonzentrationen verdünne.

Des weiteren eignen sich die erfindungsgemäßen Mittel zur bioziden Ausrüstung von wäßrigen Anstrichsystemen, z. B. Dispersionen, als Topfkonservierung und Schutz gegen Befall des Anstrichs durch Bakterien und Pilze, speziell auch gegen den Befall von wäßrigen Holzanstrichsystemen, z. B. Alkydharzdispersionen, durch Bläuepilze.

Ebenso können die wäßrigen Formulierungen zur bioziden Ausrüstung verschiedener Materialien wie Papiere, Pappen, Kunststoffe, Textilien, Klebstoffe, Baustoffe und Leder eingesetzt werden.

Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Ausrüstung von Wasserflotten gegen unerwünschte Mikroorganismen, z. B. Kreislaufkühlwasser, Fabrikationswasser bei der Papierproduktion oder Bohr- und Schneidöle.

Die Wirkstoffkonzentrationen liegen je nach Anwendungsgebiet im Bereich von 0,1 - 5 % für den Holzschutz, 0,05 - 3 % für Ausrüstungen von Anstrichsystemen, Papieren, Textilien, Baustoffen usw. sowie 0,0001 - 0,2 % bei Kühl- und Fabrikationswassern und Bohr- und Schneidölen.

Beispiel 1

10 % Wirkstoff enthaltende Formulierung

5	4 Gew.-Teile	Tri-n-butylzinnoxid
	20 " "	30 %ige wäßrige Lösung von K-Salz des
		N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids
	20 " "	nichtionogener Emulgator (Marlowet ISM *)
	56 " "	Wasser.

10

Die Komponenten werden durch Rühren homogenisiert und man erhält eine klare bis ganz schwach getrübbte Mischung, die mit Leitungswasser bis etwa zum Verhältnis 1 : 50 verdünnt stabile, klare bis schwach opalisierende Zubereitungen ergibt.

15

Beispiel 2

10 % Wirkstoff enthaltende Formulierung

20	5,7 Gew.-Teile	Tri-n-butylzinnoleat
	14,3 " "	30 %ige wäßrige Lösung von K-Salz des
		N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids
	21,5 " "	nichtionogener Emulgator (Marlowet ISM *)
25	58,5 " "	Wasser.

Die Komponenten werden durch Rühren homogenisiert und man erhält eine klare bis ganz schwach getrübbte Mischung, die mit Leitungswasser bis etwa zum Verhältnis 1 : 50 verdünnt stabile, klare bis schwach opalisierende Zubereitungen ergibt.

30

*) Marlowet ISM = Alkylarylpolyglykoläther

Beispiel 3

24 % Wirkstoff enthaltende Formulierung

5	12 Gew.-Teile	Tri-n-butylzinn-nahphthenat
	40 " "	30 %ige wäßrige Lösung von K-Salz des
		N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids
	48 " "	nichtionogener Emulgator (Marlowet ISM).

- 10 Die Komponenten werden durch Rühren homogenisiert und man erhält eine klare bis ganz schwach getrühte Mischung, die mit Leitungswasser bis etwa zum Verhältnis 1 : 100 verdünnt stabile, klare bis schwach opalisierende Zubereitungen ergibt.

15

Beispiel 4

15 % Wirkstoff enthaltende Formulierung

20	6 Gew.-Teile	Tri-n-butylzinnabietat
	30 " "	30 %ige wäßrige Lösung von K-Salz des
		N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids
	24 " "	nichtionogener Emulgator (Marlowet ISM)
	40 " "	Wasser.

25

Die Komponenten werden durch Rühren homogenisiert und man erhält eine klare bis ganz schwach getrühte Mischung, die mit Leitungswasser bis etwa zum Verhältnis 1 : 75 verdünnt stabile, klare bis schwach opalisierende Zubereitungen ergibt.

30

Beispiel 5

10 % Wirkstoff enthaltende Formulierung

- 5 12 Gew.-Teile TBTC1
20 Gew.-Teile 30 %ige wäßrige Lösung von K-Salz des
N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids
20 Gew.-Teile nichtionogener Emulgator Marlowet SLS *
56 Gew.-Teile Wasser.

10

Die Komponenten werden durch Rühren homogenisiert und man erhält eine klare bis ganz schwach getrübbte Mischung, die mit Leitungswasser bis etwa zum Verhältnis 1 : 50 verdünnt stabile, klare bis schwach opalisierende Zubereitungen ergibt.

15

*) Marlowet SLS = Karbonsäurepolyglykolester

Tabelle 1

Zum Wirkungsvergleich wurden mit den im folgenden näher bezeichneten wäßrigen Lösungen Papierrundfilter (Ø 5,5 cm) getränkt, an der Luft getrocknet und danach in Petrischalen auf Plate-Count-Agar, der mit Bakteriensuspension beimpft war, gelegt und 2 Tage bei + 37 °C bebrütet. Danach wurden die Größen der Hemmzonen um die Filter bestimmt:

10	Wirkstoff-Lösung	Gew.-%	Hemmzonen in mm		Proteus vulgaris
			Bacillus subtilis	Bacillus mesentericus	
15	Tri-n-butylzinnoxid	1	12 - 15	12 - 15	5 - 7
		0,5	10 - 12	12 - 15	3 - 5
		0,2	10 - 12	10 - 12	0 - 1
20	Tri-n-butylzinnlinoleat	1	6 - 7	7 - 8	2 - 3
		0,5	4 - 6	5 - 6	1 - 2
		0,2	2 - 3	3 - 4	0 - 1
25	K-Salz des N-Hydroxy-N-cyclohexyldiazoniumoxids	1	0 - 1	2 - 4	0
		0,5	0	0 - 1	0
		0,2	0	0 - 1	0
30	Beispiel 1	1	>15	>15	12 - 15
		0,5	>15	>15	8 - 10
		0,2	10 - 12	>15	6 - 8
35	Beispiel 2	1	12 - 15	12 - 15	12 - 15
		0,5	10 - 12	10 - 12	12 - 15
		0,2	9 - 10	10 - 12	8 - 10

Tabelle 2

Nach der Methode aus Tabelle 1 wurden getränkte Papier-
 rundfilter auf Biomalzagar, besprüht mit Sporensuspension
 5 von Testpilzen, gelegt und 3 Wochen bei + 30 °C bebrütet.
 Danach wurden die Hemmzonen um die Proben bestimmt:

10	Wirk- stoff- Lösung	Gew.- %	Hemmzonen in mm			
			Trichoderma viride	Cladosporium herbarum	Aspergillus versicolor	Pullula- ria pullu- lans
15	Tri-n- butyl- zinn- oxid	1,0	4 - 6	6 - 8	6 - 8	2 - 3
		0,5	3 - 5	2 - 4	3 - 4	1 - 2
		0,2	2 - 3	0 - 1	1 - 2	0 - 1
20	Tri-n- butyl- zinn- naph- thenat	1,0	2 - 3	2 - 3	3 - 4	1 - 2
		0,5	1 - 2	1 - 2	1 - 2	0 - 1
		0,2	0 - 1	0	0	0
25	Tri-n- butyl- zinn- abietat	1,0	2 - 3	1 - 2	2 - 3	1 - 2
		0,5	1 - 2	0 - 1	0 - 1	0 - 1
		0,2	0 - 1	0	0	0
30	K-Salz des N- Hydro- xy-N- cyclo- hexyl- diaz- nium- oxids	1,0	0 *	5 - 7	2 - 4	6 - 8
		0,5	0 *	0	0 *	0
		0,2	0 *	0	0 *	0
35	Be1- spiel 1	1	8 - 10	12 - 15	> 15	12 - 15
		0,5	5 - 7	10 - 12	12 - 15	10 - 12
		0,5	2 - 3	8 - 10	10 - 12	10 - 12
45	Be1- spiel 3	1	5 - 6	10 - 12	12 - 15	10 - 12
		0,5	3 - 4	8 - 10	10 - 12	10 - 12
		0,2	1 - 2	6 - 8	8 - 10	8 - 10
50	Pe1- spiel 4	1	4 - 5	10 - 12	12 - 15	10 - 12
		0,5	3 - 4	6 - 7	9 - 10	8 - 10
		0,2	2 - 3	4 - 5	6 - 8	6 - 8

Tabelle 2 (Fortsetzung)

5	Wirk- stoff- Lösung	Gew.- %	Hemmzonen in mm			
			Trichoderma viride	Cladosporium herbarum	Aspergillus versicolor	Pullula- ria pullu- lans
10	TBTCl	1,0	4 - 5	5 - 6	5 - 6	2
		0,5	3 - 4	2	3	1 - 2
		0,2	2	0 - 1	2	1
15	Bei- spiel 5	1,0	8 - 9	12 - 13	12 - 15	12 - 15
		0,5	4 - 6	10 - 12	12 - 15	10 - 12
		0,2	2	8 - 9	10 - 12	10

*) = starker Bewuchs der Probe

Tabelle 3

Nach der Methode aus Tabelle 2 wurden die Hemmzonen um die Proben bestimmt:

5	Wirkstoff-Lösung	Gew.-%	Hemmzonen in mm		
			Chaetomium globosum	Poria monticola	Lenzites trabea
10	Tri-n-butyl-zinnoxid	0,5	8 - 10	7 - 9	10 - 12
		0,2	6 - 8	5 - 7	6 - 8
	Tri-n-butyl-zinnlinoleat	0,5	3 - 4	3 - 4	5 - 7
		0,2	1 - 2	1 - 2	2 - 3
15	Tri-n-butyl-zinnaphthalat	0,5	2 - 3	2 - 3	4 - 5
		0,2	0 - 1	1 - 2	2 - 3
20	K-Salz des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazoniumoxids	0,5	2 - 3	4 - 6	4 - 5
		0,2	0	0	0
25	Beispiel 1	0,5	12 - 15	8 - 10	12 - 15
		0,2	8 - 10	6 - 8	8 - 10
30	Beispiel 2	0,2	3 - 4	3 - 4	4 - 6
	Beispiel 3	0,5	5 - 7	4 - 5	6 - 8
		0,2	2 - 3	3 - 4	4 - 5

Zum Wirkungsvergleich wurden Kiefernspiltholzklötzchen der Abmessung 5 x 2,5 x 1,5 cm in folgenden wäßrigen Wirkstofflösungen getränkt:

- 5 A 2 % Tri-n-butylzinn-naphthenat
 E 2 % K-Salz des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazenium-
 oxids
 C 2 % Wirkstoffkombination aus Beispiel 3
 D ohne Wirkstoff

10

Nach dem Trocknen und Sterilisieren wurde je ein Klötzchen mit und ohne Wirkstoff in eine Kalleschale mit Biomalzagar, besprüht mit Sporensuspension von Testpilzen, eingebaut und 10 Wochen bei + 30 °C bebrütet. Danach wurde das Wachstum des Pilzmycels an bzw. auf den Proben visuell beurteilt:

15

Hemmwirkung von getränkten Holzklötzchen gegen Testpilze
im Kalleschalen-Versuch

Tränk- lösung	Aufnahme Wirkstoff Gew.-%	Testpilze			
		Trichoderma viride		Pullularia Pullulans	
		Bewuchs der Probe *	HZ *	Bewuchs der Probe *	HZ *
A	0,031	-	1 - 2		
D	-	+++	-		
A	0,033			-	0 - 1
D	-			+++	-
B	0,034	++	-		
D	-	+++	-		
B	0,030			-	1 - 2
D	-			+++	-
C	0,029	-	4 - 5		
D	-	+++	-		
C	0,033			-	3 - 4
D	-			+++	-

*) Bewuchs der Probe:

- = kein Bewuchs
 + = leichter Bewuchs
 ++ = mittlerer Bewuchs
 +++ = starker Bewuchs
 HZ = Hemmzone um die Probe in mm

Patentansprüche

1. Mit Wasser verdünnbares Mittel mit bakterizider und fungizider Wirkung, enthaltend ein Wirkstoffgemisch aus

5 a) Trialkylzinnverbindungen mit einer Gesamt-C-Zahl der am Zinn gebundenen Alkylgruppen von 9 - 12 oder Triphenylzinnverbindungen und

10 b) Alkalisalz des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids,

2. Mittel gemäß Anspruch 1 mit einem Gemisch der Wirkstoffe im Gewichtsverhältnis von 5 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 3 : 1 bis 1 : 3.

15 3. Verwendung des Mittels gemäß den Ansprüchen 1 und 2 in übliche Emulgatoren enthaltenden wäßrigen Formulierungen mit einer Wirkstoffkonzentration von 0,1 bis 3 Gew.-% für den Holzschutz.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0072426

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 6109

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X	DE-A-2 633 452 (BASF) *Insgesamt*	1-3	B 27 K 3/50 A 01 N 55/04 // D 21 H 5/22 (A 01 N 55/04 A 01 N 33/26)
P, A	EP-A-0 035 096 (DESOWAG-BAYER HOLZSCHUTZ) *Seite 12, Zeile 10 bis Seite 13, Zeile 16; Patentansprüche 1,11*	1	
A	EP-A-0 008 606 (DEUTSCHE SOLVAYWERKE) *Seite 8, Zeile 15 bis Seite 10, Zeile 23; Patentansprüche 1,7,9,15*	1,2	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 87, Nr. 20, 14. November 1977, Seite 80, Nr. 153629h, Columbus Ohio (USA); & JP - A - 77 79 004 (YOSHITOMI PHARMACEUTICAL INDUSTRIES LTD.) (02.07.1977) *Zusammenfassung*	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			B 29 K A 01 N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		15-11-1982	
		Prüfer	
		FLETCHER A.S.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet			
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie			
A : technologischer Hintergrund			
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument			
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument			
& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			

EPA Form 1503, 03.82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.